

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 10 月 27 日 (27.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/100283 A1

(51) 国際特許分類: C04B 41/91
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/007111
(22) 国際出願日: 2005 年 4 月 6 日 (06.04.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2004-116529 2004 年 4 月 12 日 (12.04.2004) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立
行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND

TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号 Saitama (JP). 国立大学法人名古屋大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION NAGOYA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒464-8601 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 Aichi (JP). 新東工業株式会社 (SINTOKOGIO, LTD.) [JP/JP]; 〒450-0002 愛知県名古屋市中村区名駅 3 丁目 2 番 1 2 号 Aichi (JP).

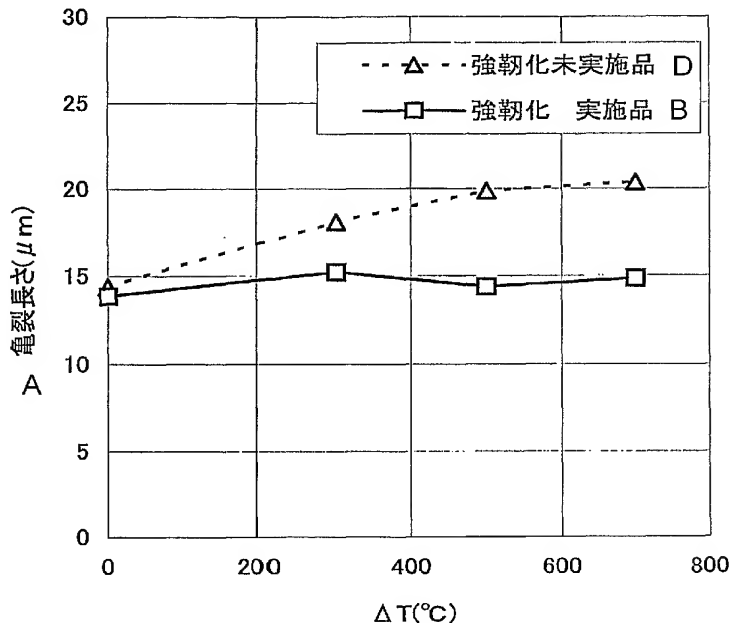
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂 公恭 (SAKA, Hiroyasu) [JP/JP]; 〒487-0017 愛知県春日井市高座台 1 丁目 5 番 5 3 号 Aichi (JP). 文元振 (MOON, Won-jin) [KR/KR]; 302-748 大田広域市西区月坪 3 洞 3 1 1-1 Hanaro Apt. 1 0 7 棟 1 1 0 6 号

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF SURFACE MODIFICATION FOR THERMAL SHOCK RESISTANCE AND MEMBER THEREOF

(54) 発明の名称: 耐熱衝撃性表面改質方法をその部材



A CRACK LENGTH (μm)
B TOUGHENED PRODUCT
D UNTOUGHENED PRODUCT

(57) Abstract: A method of enhancing the thermal shock resistance of surface of ceramic member whose thermal shock resistance is demanded, characterized in that the thermal shock resistance of ceramic member whose thermal shock resistance is demanded is enhanced by forming a uniformly distributed linear dislocation structure on the surface of ceramic member whose thermal shock resistance is demanded with the use of a spray material of microparticles with convexly curved surface of 5 to 200 μm average particle size, which microparticles has a Vickers hardness (HV) of ≥800 being not higher than the hardness of the ceramic member whose thermal shock resistance is demanded.

(57) 要約: 耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材の耐熱衝撃性を、ビッカース硬度 (HV)800以上で前記耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材の硬度と同等以下の平均粒子サイズ5μm~200μmの表面が凸曲面の微粒子からなる噴射材を用いて、前記耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材の表面に均一に分布した直線状の転位組織を形成させることを特徴とする前記耐熱衝撃性が要求されるセラ

[続葉有]

WO 2005/100283 A1



(KR). 内村 勝次 (UCHIMURA,Shouji) [JP/JP]; 〒458-0833 愛知県 名古屋市 緑区 青山 2 丁目 1 4 5 番地 2 Aichi (JP). 伊藤 俊朗 (ITO,Toshiro) [JP/JP]; 〒442-0068 愛知県 豊川市 諏訪 4 丁目 6 1 番地 Aichi (JP).

(74) 代理人: 宮本 晴視 (MIYAMOTO,Harumi); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門一丁目 1 9 番 1 4 号 邦楽ビル 7 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,

SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

1

明 細 書

耐熱衝撃性表面改質方法とその部材

技術分野

本発明は、室温～1500℃までの広温度範囲で、更に急速な加熱－冷却サイクルにおいて使用される耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材の耐熱衝撃性を改善する方法及び前記方法により得られた耐熱衝撃性部材に関する。

本明細書などにおいて、耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材とは、半導体製造装置を構成する、エッチャー用ドーム、静電チャック、真空チャック、サセプター、ハンドリングアーム、ダミーウエハー、ウエハ加熱ヒーター、高温反応炉の窓、拡散炉の反応管およびウエハボート、また、熱電対保護管、アルミ合金溶解用ラジアントチューブ、低圧鑄造用ストーク、アルミ合金溶湯用の攪拌羽根、ダイカストマシン用スリーブ、配管部品、高温軸受、シャフト、パワーモジュール用ヒートシンク基板、放熱絶縁基板およびタービンブレードの耐熱サイクル特性、耐熱衝撃性が要求される高温構造材を指す。

背景技術

半導体の製造時において、半導体ウエハーの搬送、パターン形成、CVD及びスパッタリングなどの薄膜形成、プラズマクリーニング、エッチング及びダイシング等の各工程で半導体ウエハーを固定保持する方法として静電チャックが使用されている。静電

2

チャックは、静電チャックに電圧を印加し静電吸着力を得ることによって、静電チャックの吸着面上で半導体ウエハーを固定保持するものである。この静電チャックは、薄膜形成やプラズマクリーニング工程において、半導体ウエハーを吸着保持しながら急速に加熱冷却を受けるために、高い熱伝導性および高い耐熱衝撃性が要求される。

また、半導体ウエハーを固定保持するものとして、静電チャック以外に真空吸着力を利用した真空チャックも利用されているが、静電チャック同様、半導体ウエハーを吸着保持しながら急速に加熱冷却を受けるために、高い熱伝導性および高い耐熱衝撃性が要求される。

その他、半導体ウエハーの表面にCVD法によってエピタキシャル成長膜を形成させる際に半導体ウエハーを載置する時に使用されるサセプターあるいは半導体の製造時において、スパッタリング処理、CVD処理、イオン注入処理及び熱拡散処理などの各種処理条件の調査、評価、検査及び汚染物質の付着防止などに使用されるダミーウエハについても、同様に多数回の熱サイクルに対する厳しい耐久性や耐熱衝撃性等が要求される。

特開平4-61331号公報（文献1）には、上記例示した構造部材の種類のうち、ダミーウエハに関するものでシリコン基板の肉厚を大きくすることにより形成膜厚によって生じる歪みに対する強度を向上させることが可能となることが記載されている。また、特開平11-278966号公報（文献2）には、SiC、Si₃N₄、AlN焼結体の少なくともいずれかからなる基材の表面に、極めて緻密でボイドのないSiC皮膜を形成することに

3

よって、耐熱サイクル特性、耐熱衝撃性（ヒートショック）に非常に優れた部材となることが記載されている。

しかしながら、生産性の向上を目標としてクリーニング時間の更なる短縮のために昇温時間を短縮する場合、上記のような従来技術には次のような問題点があった。

まず、文献 1 に記載の基材がシリコンよりなるダミーウエハは、急激な昇温によるヒートショックのために割れが発生し易くなるという問題点を有していた。これに対し、文献 2 に記載の SiC を化学蒸着した部材は、耐熱サイクル特性、耐熱衝撃性がかなり向上したものであったが、最近の半導体製造工程における更なる効率化の要求に伴う、より厳しい昇温速度の要求に対しては、十分な信頼性を保証するところまでは到達していない。また、製造工程が複雑で、コストアップになっている。W. Pfeiffer and T. Frey. "Shot Peening of Ceramics : Damage or Benefit",

Ceramic forum international Cfi/Ber. DkG 79 No. 4, E25(2002)

（文献 3）には、ショットブラストの条件に関し、ブラスト材、ブラスト圧などと強靱化特性の相関について考察されている。しかしながら、ショットブラストと透過型電子顕微鏡により測定される均一に分布した直線状の転位の転位密度及び耐熱衝撃性との関連については言及していない。

本発明の課題は、前記従来技術の問題点に鑑み、急激な昇温及び冷却によるヒートショックによっても割れが生じにくく、また、クリーニング時間を大幅に短縮し、もってシリコンウエハなどの生産性を高めることを可能にする耐ヒートショック特性が改善されたセラミックス材料およびセラミックス材料の耐ヒートショッ

ク特性を改善する方法を提供することを課題とするものである。本発明者等はセラミックス材料の耐ヒートショック特性を改善する方法を見出すべく耐熱衝撃特性が要求されるセラミックス製品に対して常温の精密噴射加工処理を試みたところ、その噴射加工条件により、耐熱衝撃特性が改善される転位が形成させることを見出し、前記課題を解決することができた。前記技術を見出したことにより、急激な昇温によるヒートショックに対しても大きな機械的強度をもつ部材が設計可能となり、この技術をエレクトロニクス分野、すなわち半導体、ディスプレイ、光電送機器などの製造機器に適用することにより、前記クリーニング時間を大幅に短縮し、もってシリコンウエハなどの生産性を高めることの貢献できることを見いだした。

発明の開示

本発明の第1は、(1)耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材の耐熱衝撃性を、ビッカース硬度(HV)800以上で前記耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材の硬度と同等以下の平均粒子サイズ $5\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の表面が凸曲面の微粒子からなる噴射材を用いて、前記耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材の表面に均一に分布した直線状の転位組織を形成させることを特徴とする前記耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材の表面耐熱衝撃性の改質方法である。好ましくは、(2)塑性加工を噴射圧 $0.1\sim 0.5\text{MPa}$ 、噴射速度 $20\text{m}/\text{秒}\sim 250\text{m}/\text{秒}$ 、噴射量 $50\text{g}/\text{分}\sim 800\text{g}/\text{分}$ 、噴射時間 $1\text{秒}/\text{cm}^2$ 以上 $60\text{秒}/\text{cm}^2$ 以下で行うことを特徴とする前記

(1) に記載の耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材の表面耐熱衝撃性の改質方法であり、より好ましくは、(3) 耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材の表面に均一に分布した直線状の転位の転位密度が $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の範囲となる転位組織を形成することを特徴とする前記(1) または(2) に記載の耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材の表面耐熱衝撃性の改質方法。

また、本発明の第2は、(4) 耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材を構成する材質がアルミナ、窒化ケイ素、サイアロン、窒化アルミニウム、炭化ケイ素の少なくともいずれかからなる基材表面に透過型電子顕微鏡により測定される均一に分布した直線状の転位の転位密度が $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の組織を有することを特徴とする耐熱衝撃性部材である。好ましくは、(5) 耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材がエッチャー用ドーム、静電チャック、真空チャック、サセプター、ハンドリングアーム、ダミーウエハー、ウエハ加熱ヒーター、高温反応炉の窓、拡散炉の反応管およびウエハポート、また、熱電対保護管、アルミ合金溶解用ラジアントチューブ、低圧铸造用ストーク、アルミ合金溶湯用の攪拌羽根、ダイカストマシン用スリーブ、配管部品、高温軸受、シャフト、パワーモジュール用ヒートシンク基板、放熱絶縁基板およびタービンブレードなどである前記(4) に記載の耐熱衝撃性部材である。

発明の効果

前記特徴を有する転位組織を形成させ処理をして得られた構造部材は、透過型電子顕微鏡で測定し $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$

の転位密度で存在する組織を数十ミクロン以下で有し、この組織により耐熱衝撃性、耐熱サイクルの特性が向上する。なお、前記組織が形成され、耐熱衝撃性を向上させることができる基材としては基本的に耐熱衝撃性の大きなセラミックスでできたものが好ましい、その中でも単結晶アルミナ（サファイヤ）、高純度アルミナ、窒化ケイ素、サイアロン、窒化アルミニウム及び炭化ケイ素が特に優れている

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の常温塑性加工を実現する噴射処理を行うための装置の概念図である。1は前記装置のキャビネット、2はキャビネットの扉、3は噴射ノズル、4は被加工物（被処理セラミックス）、5はX-Yテーブル、6は前記X-Yテーブル駆動部、そして7は噴射材（表面強靱化組織形成噴射材）回収装置をそれぞれ表す。

第2図は、本発明の表面強靱化方法により得られた均一に分布した直線状の転位が形成された組織の透過電子顕微鏡写真であり、矢印が処理面であり、表面側の転位密度が高いことが観察される。

第3図は、実施例3のアルミナ試験片の熱衝撃温度差特性を温度差と亀裂の進展（長さ）の相関でしめしたものである。実施品において耐熱衝撃特性が改善されていることは明らかである。

発明を実施するための最良の形態

第1図は本発明の常温塑性加工を実現する精密噴射加工処理を行うための装置（新東ブレーター（株）製、製品名マイクロ

ブラスターM B I 型装置) である。被処理セラミックス製品により異なる塑性加工噴射材は、第1図に記載の製品は板状セラミックス製品4であるから、X-Y方向に移動可能なテーブル5からなる製品保持部材により保持された被処理セラミックス製品に向けて、噴射ノズル3から噴射圧、塑性加工噴射材の噴射量Bなどを制御して噴射される。噴射ノズルをX-Y方向に移動可能としても同様の効果が得られる。使用された塑性加工噴射材は回収装置7により回収され、劣化した噴射材と分離され、再使用される。噴射材は、気体と共にまたは液体ホーニングのように液体と共に噴射することができる。噴射速度 $20\text{ m/sec} \sim 250\text{ m/sec}$ は、噴射材を試料表面に垂直に噴射するときの条件である。また、噴射速度の下限は塑性加工(精密噴射加工)処理の作業性の観点からの限定であり、上限はチッピングの発生などの不都合が起こらない範囲を限定するものである。

A. 前記のように、基材としては耐熱衝撃性の大きなセラミックスが好ましい。耐熱衝撃性の大きなセラミックス材料中、単結晶アルミナ(サファイヤ)、高純度アルミナ、窒化ケイ素、サイアロン、窒化アルミニウム及び炭化ケイ素材料を用いてテストピースを作成して、これに精密噴射加工処理を施し、透過型電子顕微鏡による測定において $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$ の転位密度で存在する組織が数十ミクロン以下で有する組織に変成する。

B. 本発明の技術的効果を示す、多結晶体の熱衝撃試験の実施方法について説明する。

各種セラミックスのJIS試験片サイズの角辺テストピースを作

8

製後、上記 A の構成による表面処理を施した。この角辺テストピースは、J I S 法の熱衝撃試験（R 1 6 1 5）に基づき、耐熱衝撃性に関する試験を行った。

すなわち、所定の温度に加熱されたテストピースは水中に投下され、クラックの発生の有無が調査された。この操作を、この熱衝撃によりテストピースにクラックが入るまで徐々に加熱温度を高めて繰り返し行う。テストピースには、表面に近い部分と内部との冷却速度の違いによって熱応力が発生し、この応力がテストピースの引張強度よりも大きい引張応力になるとクラックを生じる。

なお、前記の熱衝撃試験条件は、（１）テストピースサイズ： $3 \times 4 \times 4.0 \text{ mm}$ 、（２）テストピース温度： $150^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、（３）水中温度： 20°C とした。

噴射材の材質、噴射圧、噴射量、処理時間などは、請求の範囲 1 及び 2 に記載の条件の中で実験的に決定しうる。噴射圧の特に好ましい条件は $0.1 \sim 0.5 \text{ Mpa}$ である。

以下本発明を実施例によって更に詳細に説明する。これは本発明の有用性を更に明確にすることを意図するものであって、本発明を限定するものではない。

測定機器；

（１）転位密度およびその組織：TEM 観察用の薄膜試料は集束イオンビーム装置（H i t a c h i F - 2 0 0 0）で作製し、透過型電子顕微鏡（TEM）、日本電子（株）製 J E O L - 2 0 0 C X（加速電圧 200 kV ）により組織観察を行った。転位密度は、単位体積あたりの転位の長さを求めることによって得られ、具体

的には、(1) 薄膜試料の厚さを測定、(2) 転位密度を測定する場所のTEM観察像を得る、(3) TEM観察像から単位面積に含まれる転位の長さを測定する、という過程を経て転位密度を測定した。

(2) 熱衝撃試験：JIS R1615 による。

熱衝撃試験の実施例1-10、比較例1-6

表1-1及び1-2に試料、噴射材及び噴射条件を変えて得られた構造部材（実施例1-10）の表面粗さ、転位密度、耐熱衝撃温度、及び耐熱衝撃温度の改善率の特性を処理をしない比較例（比較例1-6）の試料と対比して示した。

試料としては、硬度1600HVの高純度アルミナ（アルミナ99.5%）、硬度1700HVの高純度アルミナ（アルミナ99.99%）窒化ケイ素、サイアロン、窒化アルミニウム及び炭化ケイ素材料を用いた。熱衝撃試験はJIS R1615により実施した。

表1-1及び1-2の転位密度は、試料表面に厚み方向から垂直に精密噴射加工を行った試料のTEM観察による転位密度の測定結果である。

1 0

表1-1 熱衝撃試験結果(1)

No	試料			噴射材			噴射条件				表面粗さ		転位密度 /cm ²	耐熱衝撃温度 °C	耐熱衝撃温度の改善率
	材質	硬さ HV	曲げ強度 MPa	材質	サイズ μm	硬度 HV	噴射圧 MPa	噴射量 g/min	噴射速度 m/s	噴射時間 sec/cm ²	処理前	処理後			
比較例 1	アルミナ (99.5%)	1600	360	-	-	-	-	-	-	-	0.130	-	-	200	-
実施例 1	アルミナ (99.5%)	1600	360	ムライト	100	1020	0.25	400	50	6	0.130	0.159	2.3×10^{12}	400	2.00
比較例 2	アルミナ (99.99%)	1700	400	-	-	-	-	-	-	-	0.089	-	-	200	-
実施例 2	アルミナ (99.99%)	1700	400	ジルコン	200	810	0.15	400	30	12	0.089	0.093	3.7×10^8	250	1.25
実施例 3	アルミナ (99.99%)	1700	400	ムライト	100	1020	0.25	400	50	8	0.089	0.096	2.8×10^{13}	400	2.00
実施例 4	アルミナ (99.99%)	1700	400	ジルコニア	50	1380	0.25	600	60	4	0.089	0.102	6.1×10^{12}	400	2.00
比較例 3	窒化珪素	1370	1115	-	-	-	-	-	-	-	0.033	-	-	700	-
実施例 5	窒化珪素	1370	1115	ジルコン	200	810	0.15	400	30	10	0.033	0.034	7.1×10^8	800	1.14

表1-2 熱衝撃試験結果(2)

No	試料			噴射材			噴射条件				表面粗さ Ra μm		転位密度 $/\text{cm}^2$	耐熱衝撃温度 $^{\circ}\text{C}$	耐熱衝撃温度の改善率
	材質	硬さ HV	曲げ強度 MPa	材質	サイズ μm	硬度 HV	噴射圧 MPa	噴射量 g/min	噴射速度 m/s	噴射時間 sec/ cm^2	処理前	処理後			
実施例 6	窒化珪素	1370	1115	ジルコニア	50	1380	0.15	600	50	10	0.033	0.035	4.9×10^{12}	950	1.36
実施例 7	窒化珪素	1370	1115	ジルコニア	50	1380	0.35	600	70	6	0.033	0.040	5.8×10^{13}	950	1.36
比較例 4	サイアロン	1630	1050	-	-	-	-	-	-	-	0.113	-	-	650	-
実施例 8	サイアロン	1630	1050	ジルコニア	50	1380	0.35	600	70	10	0.113	0.149	4.9×10^{13}	950	1.46
比較例 5	窒化アルミニウム	1060	390	-	-	-	-	-	-	-	0.161	-	-	300	-
実施例 9	窒化アルミニウム	1060	390	ジルコン	200	810	0.15	400	30	4	0.161	0.172	7.7×10^{11}	500	1.66
比較例 6	炭化ケイ素	2700	610	-	-	-	-	-	-	-	0.247	-	-	400	-
実施例 10	炭化ケイ素	2700	610	アルミナ	100	1500	0.35	400	60	4	0.247	0.331	8.3×10^{12}	600	1.50

1 2

表 1-1 及び 1-2 の結果から、発明処理品の耐熱衝撃性は、未処理のもの（比較例の欄）に比較して、常温の塑性加工（精密噴射加工）後に試料表面に形成される直線状の転位の転位密度の増大とともに改善され、アルミナでは 400℃、窒化ケイ素では 950℃、サイアロンでは 950℃、窒化アルミニウムでは 500℃、炭化珪素では 600℃の温度差においても耐久性があるように改善されている。

熱サイクル試験の実施例 1-10、比較例 1-6

前記熱衝撃試験の実施例 1-10、比較例 1-6 で作成したテストピースをそのまま使用した熱サイクル試験による耐熱衝撃特性；

前記テストピースそれぞれ 10 個を赤外線加熱炉にて常温から 1200℃まで 10 分間で昇温し、15 分間保持後、常温に戻すサイクルを 50 回繰り返す、各焼結体表面のクラックの発生状況を観察した。その結果を表 2-1 及び 2-2 に示す。なお、熱サイクル特性の欄に記載している数値は、焼結体にクラックが観察された試験片の個数を示す。

表2-1 熱サイクル試験結果(1)

No	試料			噴射材			噴射条件				表面粗さ		転位密度 /cm ²	耐熱サイクル特性 (クラック発生個数)
	材質	硬さ HV	曲げ 強度 MPa	材質	サイズ μm	硬度 HV	噴射 圧 MPa	噴射 量 g/min	噴射 速度 m/s	噴射 時間 sec/cm ²	Ra μm	処理前 処理後		
比較例 1	アルミナ (99.5%)	1600	360	-	-	-	-	-	-	-	0.130	-	-	10
実施例 1	アルミナ (99.5%)	1600	360	ムライト	100	1020	0.25	400	50	6	0.130	0.159	2.3×10^{12}	0
比較例 2	アルミナ (99.99%)	1700	400	-	-	-	-	-	-	-	0.089	-	-	10
実施例 2	アルミナ (99.99%)	1700	400	ジルゴン	200	810	0.15	400	30	12	0.089	0.093	3.7×10^8	7
実施例 3	アルミナ (99.99%)	1700	400	ムライト	100	1020	0.25	400	50	8	0.089	0.096	2.8×10^{13}	0
実施例 4	アルミナ (99.99%)	1700	400	ジルコニア	50	1380	0.25	600	60	4	0.089	0.102	6.1×10^{12}	0
比較例 3	窒化珪素	1370	1115	-	-	-	-	-	-	-	0.033	-	-	2
実施例 5	窒化珪素	1370	1115	ジルゴン	200	810	0.15	400	30	10	0.033	0.034	7.1×10^8	1

表2-2 熱サイクル試験結果(2)

No	試料			噴射材			噴射条件				表面粗さ Ra μm		転位密度 $/\text{cm}^2$	耐熱サイクル特性 (クラック発生個数)
	材質	硬さ HV	曲げ 強度 MPa	材質	サイズ μm	硬度 HV	噴射 圧 MPa	噴射 量 g/min	噴射 速度 m/s	噴射 時間 sec/ cm^2	処理前	処理後		
実施例 6	窒化珪素	1370	1115	ジルコニア	50	1380	0.15	600	50	10	0.033	0.035	4.9×10^{12}	0
実施例 7	窒化珪素	1370	1115	ジルコニア	50	1380	0.35	600	70	6	0.033	0.040	5.8×10^{13}	0
比較例 4	サイアロン	1630	1050	-	-	-	-	-	-	-	0.113	-	-	2
実施例 8	サイアロン	1630	1050	ジルコニア	50	1380	0.35	600	70	10	0.113	0.149	4.9×10^{13}	0
比較例 5	窒化アルミニウム	1060	390	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6
実施例 9	窒化アルミニウム	1060	390	ジルコン	200	810	0.15	400	30	4	0.161	0.172	7.7×10^{11}	0
比較例 6	炭化ケイ素	2700	610	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4
実施例 10	炭化ケイ素	2700	610	アルミナ	100	1500	0.35	400	60	4	0.247	0.331	8.3×10^{12}	0

1 5

表 2 - 1 及び 2 - 2 から明らかなように、本発明の処理品は、常温の塑性加工（精密噴射加工）後、試料表面に形成する直線状の転位の転位密度が増大するとともに、熱サイクル試験を行った試料にはクラックが観察できなくなった。一方、未処理品はいずれもクラックが観察された。以上から、本発明により、熱サイクル特性が著しく改善されることがわかり、本発明の有効性が確認できた。

熱衝撃温度差と亀裂長さの相関の測定実施例 1 及び比較例

単結晶アルミナ耐熱衝撃試験片を用いた実験；

単結晶アルミナ試験片（形状 $10 \times 10 \times 1 \text{ t mm}$ ）に、表 3 に示す条件で精密噴射加工処理を実施して、耐熱衝撃試験用サンプルを作製した。第 2 図には、精密噴射加工によって得られた単結晶アルミナ試験片表面に形成された直線状転位の TEM 写真を示す。作製した耐熱衝撃試験用サンプルにビッカース硬度計の圧痕を導入し、 300°C 、 500°C 、 700°C に 10 分間、加熱保持した後、水中（ 20°C ）に投下し、5 分間放置した。その後、上記試験片の圧痕のき裂長さを計測し、転位を導入した試験片と導入しない試験片のクラックの発生状況を観察した。その結果を図 3 に示す。未処理のものと比較し、き裂の進展は 700°C でもき裂進展は認められず、優れた効果が認められた。

表3 耐熱衝撃試験片(単結晶アルミナ)の作製条件

No	試料			噴射材			噴射条件				表面粗さRa μm		転位 密度 $/\text{cm}^2$
	材質	硬さ HV	曲げ 強度 MPa	材質	サイズ μm	硬度 HV	噴射圧 MPa	噴射量 g/ min	噴射 速度m/ s	噴射 時間 sec/ cm^2	処理前	処理後	
比較 例 1	単結晶 アルミナ	1630	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施 例 1	単結晶 アルミナ	1630	—	ムライト	100	1020	0.45	80	85	12	0.016	0.059	1.6×10^{12}

産業の利用可能性

本発明は急加熱－急冷のサイクルがある工程で使用する、例えばエッチャー用ドーム、静電チャック、真空チャック、サセプター、ハンドリングアーム、ダミーウエハー、ウエハ加熱ヒーター、高温反応炉の窓、拡散炉の反応管およびウエハボート、また、熱電対保護管、アルミ合金溶解用ラジアントチューブ、低圧鑄造用ストーク、アルミ合金溶湯用の攪拌羽根、ダイカストマシン用スリーブ、配管部品、高温軸受、シャフト、パワーモジュール用ヒートシンク基板、放熱絶縁基板、タービンブレードなどの耐熱衝撃性の改善などに利用できる。

請 求 の 範 囲

1. 耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材の耐熱衝撃性を、ビッカース硬度（HV）800以上で前記耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材の硬度と同等以下の平均粒子サイズ $5\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の表面が凸曲面の微粒子からなる噴射材を用いて、前記セラミックス製の部材の表面に均一に分布した直線状の転位組織を形成させることを特徴とする前記セラミックス製の部材の表面耐熱衝撃性の改質方法。

2. 耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材の表面に透過型電子顕微鏡により測定される均一に分布した直線状の転位の転位密度が $1\times 10^4\sim 9\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ の範囲となる転位組織を形成することを特徴とする請求の範囲1に記載の耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材の表面耐熱衝撃性の改質方法。

3. 塑性加工を噴射圧 $0.1\sim 1.0\text{MPa}$ 、噴射速度 $20\text{m}/\text{秒}\sim 250\text{m}/\text{秒}$ 、噴射量 $50\text{g}/\text{分}\sim 800\text{g}/\text{分}$ 、噴射時間 $1\text{秒}/\text{cm}^2$ 以上 $60\text{秒}/\text{cm}^2$ 以下で行うことを特徴とする請求の範囲1に記載の耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の表面耐熱衝撃性の改質方法。

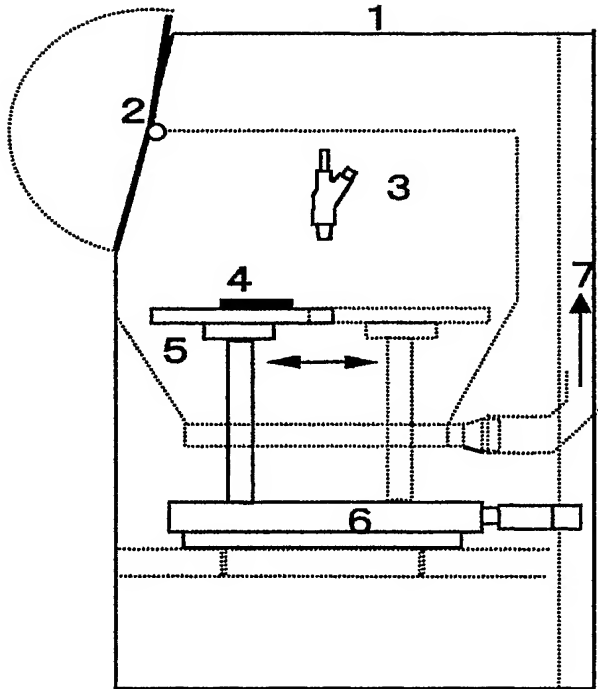
4. 耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材の表面に透過型電子顕微鏡により測定される均一に分布した直線状の転位の転位密度が $1\times 10^4\sim 9\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ の範囲となる転位組織を形成することを特徴とする請求の範囲3に記載の耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材の表面耐熱衝撃性の改質方法。

5. 耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材を構成する材

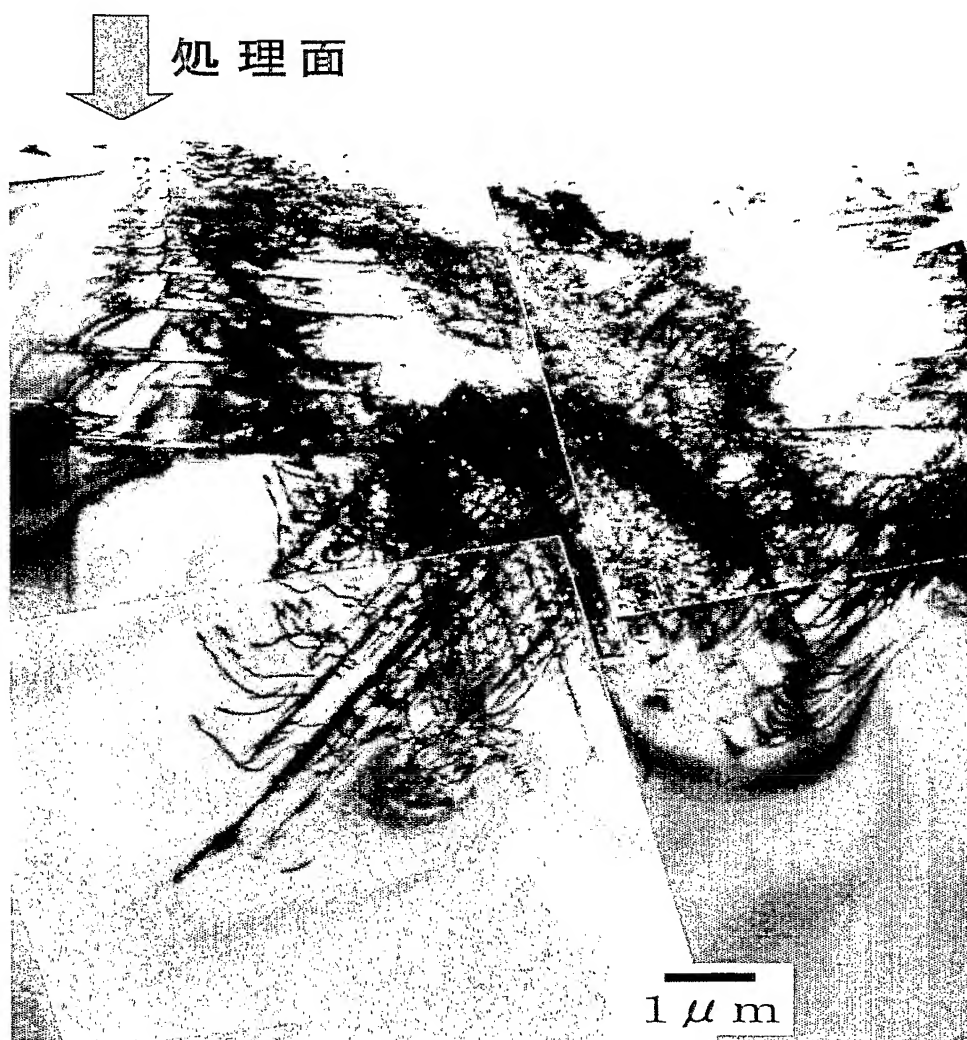
質がアルミナ、窒化ケイ素、サイアロン、窒化アルミニウム、炭化ケイ素の少なくともいずれかからなる基材表面に均一に分布した直線状の転位の転位密度が $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の組織を有することを特徴とする耐熱衝撃性部材。

6. 耐熱衝撃性が要求されるセラミックス製の部材がエッチャー用ドーム、静電チャック、真空チャック、サセプター、ハンドリングアーム、ダミーウエハー、ウエハ加熱ヒーター、高温反応炉の窓、拡散炉の反応管、ウエハボート、熱電対保護管、アルミ合金溶解用ラジアントチューブ、低圧鑄造用ストーク、アルミ合金溶湯用の攪拌羽根、ダイカストマシン用スリーブ、配管部品、高温軸受、シャフト、パワーモジュール用ヒートシンク基板、放熱絶縁基板およびタービンブレードである請求の範囲5に記載の耐熱衝撃性部材。

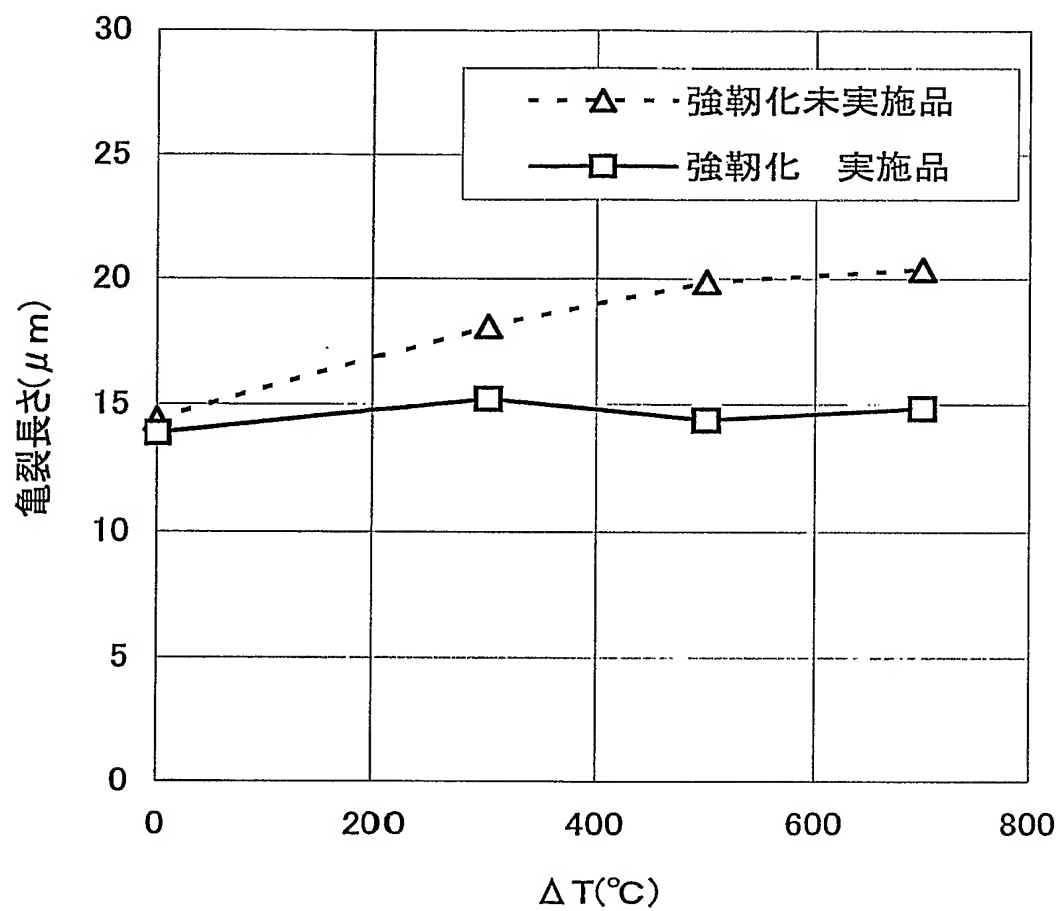
第 1 図



第 2 図



第 3 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007111

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C04B41/91

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C04B41/80-41/91, B24C1/00-1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2004-136372 A (Japan Science and Technology Agency), 13 May, 2004 (13.05.04), Claims 1 to 4 (Family: none)	1-6
X Y	WO 2002/024605 A1 (Sinto Kogyo Ltd.), 28 March, 2002 (28.03.02), Pages 5, 7 to 8; table 1 (Family: none)	1, 2, 4-6 3
Y	JP 2003-236755 A (Shinto Pureta Kabushiki Kaisha), 26 August, 2003 (26.08.03), Par. No. [0014] (Family: none)	3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May, 2005 (18.05.05)

Date of mailing of the international search report

07 June, 2005 (07.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007111

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-295569 A (Kyocera Corp.), 12 November, 1996 (12.11.96), Claim 2; Par. No. [0001] (Family: none)	1-6
A	JP 05-201783 A (Toyota Motor Corp.), 10 August, 1993 (10.08.93), Claim 1 (Family: none)	1-6
A	JP 05-200720 A (Toyota Motor Corp.), 10 August, 1993 (10.08.93), Claim 1 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B41/91

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B41/80-41/91, B24C1/00-1/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	J P 2004-136372 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2004.05.13, 【請求項1】～【請求項4】 (ファミリーなし)	1-6
X Y	WO 2002/024605 A1 (新東工業株式会社) 2002.03.28, 第5頁、第7～8頁、表1 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6 3
Y	J P 2003-236755 A (新東プレーター株式会社) 2003.08.26, 【0014】 (ファミリーなし)	3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.05.2005

国際調査報告の発送日

07.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新居田 知生

4 T

3552

電話番号 03-3581-1101 内線 3415

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 08-295569 A (京セラ株式会社) 1996. 11. 12, 【請求項2】, 【0001】 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 05-201783 A (トヨタ自動車株式会社) 1993. 08. 10, 【請求項1】 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 05-200720 A (トヨタ自動車株式会社) 1993. 08. 10, 【請求項1】 (ファミリーなし)	1-6